

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学 号: 20720071150005

UDC_____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

若干钽苯、钽卡拜、异钽苯的合成、
表征与性能研究

Studies on the Synthesis, Characterization and Reactivity of Several
Osmabenzenes, Osmium Carbynes and Isometallabenzenes

龚 磊

指导教师姓名: 何旭敏 教授

夏海平 教授

专 业 名 称: 高分子化学与物理

论文提交日期: 2010 年 8 月

论文答辩日期: 2010 年 月

学位授予日期: 2010 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2010 年 8 月

厦门大学博硕士学位论文摘要库

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人：

年 月 日

目 录

摘 要	I
Abstract	III
第一章 绪论	
1.1 金属苯	1
1.1.1 金属苯概述	1
1.1.2 金属苯的合成方法	1
1.1.3 金属苯的化学性质	3
1.2 钺卡拜	8
1.2.1 钺卡拜概述	8
1.2.2 钺卡拜的合成方法	8
1.2.3 钺卡拜的化学性质	11
1.3 异金属苯	14
1.4 本论文的设想与目的	15
1.5 参考文献	15
第二章 卤代钺苯的合成及表征	
2.1 前言	21
2.2 结果与讨论	22
2.2.1 氯代钺苯的合成与表征	22
2.2.2 溴代钺苯的合成与表征	42
2.2.3 碘代钺苯的合成与表征	51
2.2.4 卤代钺苯的反应性研究	55
2.3 小结	59
2.4 实验部分	59
2.5 参考文献	65

第三章 基于钨卡拜反应性及其产物的研究

3.1 前言	66
3.2 结果与讨论	66
3.2.1 钨卡拜 3-1 与水, 甲醇的反应	66
3.2.2 钨亚乙烯[HOs{=C=CH(PPh ₃)}(PPh ₃) ₂ (H ₂ O)Cl]BF ₄ (3-4)的反应	74
3.3 小结	81
3.4 实验部分	82
3.5 参考文献	86

第四章 异钨苯性质初探

4.1 前言	87
4.2 结果与讨论	87
4.2.1 异钨苯与CO反应	87
4.2.2 异钨苯在热作用下的转变	99
4.3 小结	108
4.4 实验部分	109
4.5 参考文献	114

第五章 论文的创新性和展望

5.1 论文的创新性	115
5.2 工作展望	116

致 谢	118
-----	-----

CONTENTS

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	III
 Chapter 1 Introduction	
1.1 Metallabenzene	1
1.1.1 Brief Introduction of Metallabenzene	1
1.1.2 Synthesis Methods of Metallabenzene	1
1.1.3 Chemical Properties of Metallabenzene	3
1.2 Osmuim Carbyne	8
1.2.1 Brief Introduction of Osmuim Carbyne	8
1.2.2 Synthesis Methods of Osmuim Carbyne	8
1.2.3 Chemical Properties of Osmuim Carbyne	11
1.3 Isometallabenzene	14
1.4 Scheme and Objective of the Dissertation	15
1.5 References	15
 Chapter 2 Synthesis and Characterization of Halogenated Osmabenzene	
2.1 Introduction	21
2.2 Results and Discussion	22
2.2.1 Synthesis and Characterization of Chlorinate Osmabenzene	22
2.2.2 Synthesis and Characterization of brominated Osmabenzene	42
2.2.3 Synthesis and Characterization of iodized Osmabenzene	51
2.2.4 Studies on the Reactivity of halogenated Osmabenzene	55
2.3 Conclusions	59
2.4 Experimental Section	59
2.5 References	65

Chapter 3 Studies on Osmuim complex Based on the Reactivity of an Osmuim Carbyne

3.1 Introduction	66
3.2 Results and Discussion	66
3.2.1 Reactions of Osmuim Carbyne 3-1 with H ₂ O Or CH ₃ OH	66
3.2.2 Reactions with Osmium vinyl complex (3-4)	74
3.3 Conclusions	81
3.4 Experimental Section	82
3.5 References	86

Chapter 4 Preliminary Studies on the Reactivity of Isoosmabenzene

4.1 Introduction	87
4.2 Results and Discussion	87
4.2.1 Reactions with CO	87
4.2.2 thermal isomerization	99
4.3 Conclusions	108
4.4 Experimental Section	109
4.5 References	114

Chapter 5 Innovation and Future Work

5.1 Innovations	115
5.2 Future Work	116

Acknowledgements	118
-------------------------	-----

摘 要

金属有机化学是当今化学领域中最热门和最富成果的分支之一。含有过渡金属的金属有机化合物以其特殊的分子结构, 化学与物理性能在金属有机化学中占有重要的地位。

本论文合成了一系列的卤代钌苯, 钌亚乙烯及其相关化合物, 并对其进行了全面表征, 同时对于部分产物的反应活性进行了初步研究:

第一章为绪论, 评述了金属有机化学在化学研究领域中的地位和影响。结合本论文核心内容简要介绍了金属苯, 钌卡拜, 异金属苯的研究进展, 同时阐述了论文的主要设想和目的。

第二章主要研究钌苯中间体的反应性。选择丙二腈或者卤代盐与钌苯中间体反应来构建金属苯环上含有卤素原子的卤代钌苯, 并通过选择具有强吸电子性质的 CO, SCN⁻等单齿配体以及双齿配体 1,10-菲啰啉来稳定卤代钌苯。合成和表征了一系列稳定的卤代钌苯: 氯代钌苯、溴代钌苯和碘代钌苯。并研究了这类卤代钌苯的亲核取代反应。

第三章是基于钌卡拜的反应性研究。采用亲核试剂 H₂O 和 CH₃OH 与钌卡拜反应, 控制反应条件下得到了钌亚乙烯基化合物和钌半夹心型化合物, 并对所得的钌亚乙烯基化合物的性质进行了研究。实现了醇参与的乙腈和乙烯基的成环反应, 并对反应产物进行了系统的表征并提出了可能的反应机理。

第四章为异钌苯性质的研究。考察了一系列含不同 R 基的异钌苯与 CO 反应和在热作用下的异构化, 得到了 [$\eta^1\text{-C}_5\text{H}_3(\text{PPh}_3)(\text{R})\}\text{OsCl}_2(\text{CO})_2\text{PPh}_3$] 和 [$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{PPh}_3)(\text{R})\}\text{OsCl}(\text{PPh}_3)_2$] 两类化合物, 并讨论比较不同 R 基对异钌苯化学性质的影响。

第五章总结了本论文研究工作的创新性, 并对后续的工作进行了展望。

关键词: 金属有机化学 卤代钌苯 钌卡拜 异金属苯

Abstract

Nowadays, organometallic chemistry is a very popular and fruitful research field, especially in the chemistry of transition metal complexes. Transition-metal-containing complexes play an important role in organometallic chemistry research because of their special structures, chemical reactivity, potential physical properties as well as application in organic synthesis.

In this thesis, a series of halogenated osmabenzenes and osmium vinylidenes have been synthesized and well characterized. The reactivities of some complexes have also been studied preliminarily in the research.

In chapter 1, the research background of organometallic chemistry is reviewed. According to the main objective of this thesis, the research progress of metallabenzene, osmium carbyne and isometallabenzene is also reviewed in this chapter. In addition, the research objectives of this thesis are presented.

Chapter 2 is mainly about synthesis of stable halogenated osmabenzenes from osmabenzene intermediate complex. The construct of halogenated aromatic osmacycle based in the reaction of malononitrile and halogenated salt with osmabenzene intermediate complex; electron withdrawing ligands(CO, SCN⁻ .etc) and multidentate ligand(1,10-Phenanthroline) were choosed to endow osmacycle with stability. Chlorinate osmabenzene, brominated osmabenzene and iodized osmabenzene were synthesized and well characterized. The nucleophilic substitution of 4- halogenated group in halogenated osmabenzene was also studied.

Chapter 3 describes the reactivity of osmium carbyne. Osmium vinylidene and osmium vinyl complex were obtained from the reaction of nucleophiles(H₂O, CH₃OH) with osmium carbyne. A new five-membered osmacycle was obtained from the reaction of methanol with osmium vinyl complex. These complexes were well characterized, and the plausible mechanisms for the formation of these complexes were also proposed in this chapter.

In chapter 4, preliminary studies on the reactivity of isometallabenzenes are discussed. Two kinds of rearrangement reactions in osmacycle were investigated, involving in the effect of CO and thermal isomerization. Several novel osmium complexes, including $[\{\eta^1\text{-C}_5\text{H}_3(\text{PPh}_3)(\text{R})\}\text{OsCl}_2(\text{CO})_2\text{PPh}_3]$ and $[\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{PPh}_3)(\text{R})\}\text{OsCl}(\text{PPh}_3)_2]$ were synthesized and characterized.

In chapter 5, the innovation of the thesis is concluded and the prospect of this research is presented.

Keywords: Organometallic Chemistry; Halogenated Osmabenzene; Osmium Carbyne; Isometallabenzene

第一章 绪论

金属有机化学发源于无机化学与有机化学的交叉渗透,是研究含金属-碳键化合物的化学,是当代化学的前沿研究领域之一。

早期的金属有机化学主要涉及含 s 轨道和 p 轨道的主族金属。稳定且高活性的有机锂试剂,格式试剂,有机锌试剂及含铝的有机试剂通过提供碳负离子作为亲核试剂或强碱使得有机化学发生了革命性的变化。随后,金属有机化学中涉及的金属由主族金属发展到过渡金属。过渡金属的多样性(不同的金属、配体、氧化态、几何构型等),价键类型的复杂性,使得金属有机化学进入跨越式的发展。过渡金属配合物因其独特的反应性和高效的催化活性,受到了人们的极大关注。

过渡金属有机化合物品种繁多,典型的代表类型有过渡金属杂环化合物、金属卡宾及金属卡拜等等。这类化合物结构新颖,键型各异,从结构化学来说具有深入研究的价值,而且在有机催化等领域有着广泛的应用。在过去的几十年里,其中的金属苯、金属吡啶、金属卡宾催化剂等的合成研究已取得一定的发展。

下面将结合本论文的研究内容,对金属苯,钌卡拜,异金属苯等化合物进行概况性的介绍。

1.1 金属苯

1.1.1 金属苯概述

金属苯是一种金属杂环己三烯,其结构与苯类似,是苯环中的一个 CH 基团被含配体的过渡金属(ML_n)取代而成的。与传统的芳香化合物相比,金属苯中过渡金属原子的 p 轨道参与和配体的 σ 成键,而过渡金属原子的 d 轨道参与和配体的 π 成键^[1,2]。由于过渡金属种类众多,且涉及多种价态,并能与多种配体发生形式多样的配位等原因,因此将过渡金属元素引入芳香体系中能极大地拓展芳香化合物的范围,丰富芳香化学。

1.1.2 金属苯的合成方法

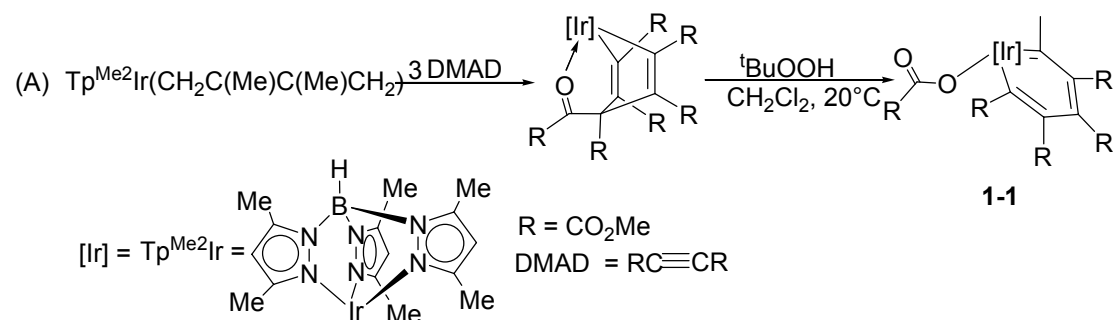
自 1982 年 Roper 分离出首例稳定的钌苯以来^[3],已经发展了一些构筑稳定金属苯的方法。合成方法主要分为六种,根据反应模式可以分为:三分子乙炔与

铱络合物环化后缩环法，[2+2+1+1]环化法和[5+1]关环法。

1. 三分子乙炔与铱络合物环化后缩环法

三分子乙炔与铱络合物环化后缩环法是利用 Ir(I)-丁二烯络合物与 3 倍量的 DMAD ($\text{RC}\equiv\text{CR}$, $\text{R} = \text{CO}_2\text{Me}$) 反应得到铱环庚三烯化合物，随后缩环得铱杂环己二烯化合物，最后氧化得到铱苯 **1-1**。(2006 年 Paneque 报道^[4], Scheme1.1 (A))。

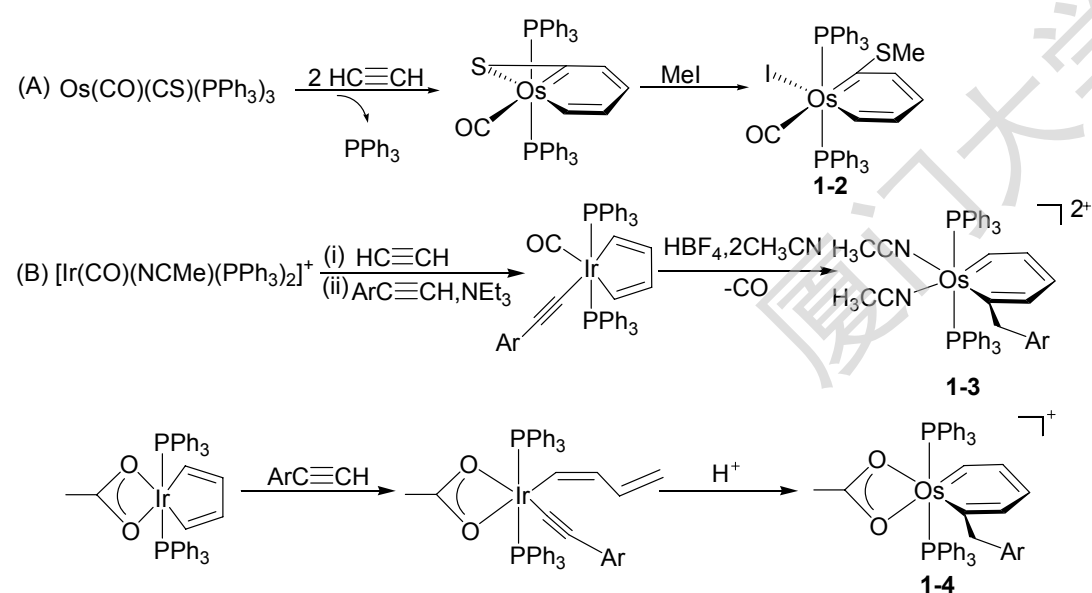
Scheme1.1



2. [2+2+1+1]环化法

[2+2+1+1]环化法是通过单炔烃分子与一个含过渡金属的配合物不断扩链的方法合成金属苯，主要有二种：硫羰基配合物与两分子乙炔环化法(1982 年 Roper 等报道, Scheme1.2 (A)); 两分子乙炔与铱络合物环化加成后烯、炔端基碳原子插入法(2004 年 Chin 报道^[5], Scheme1.2 (B));

Scheme1.2

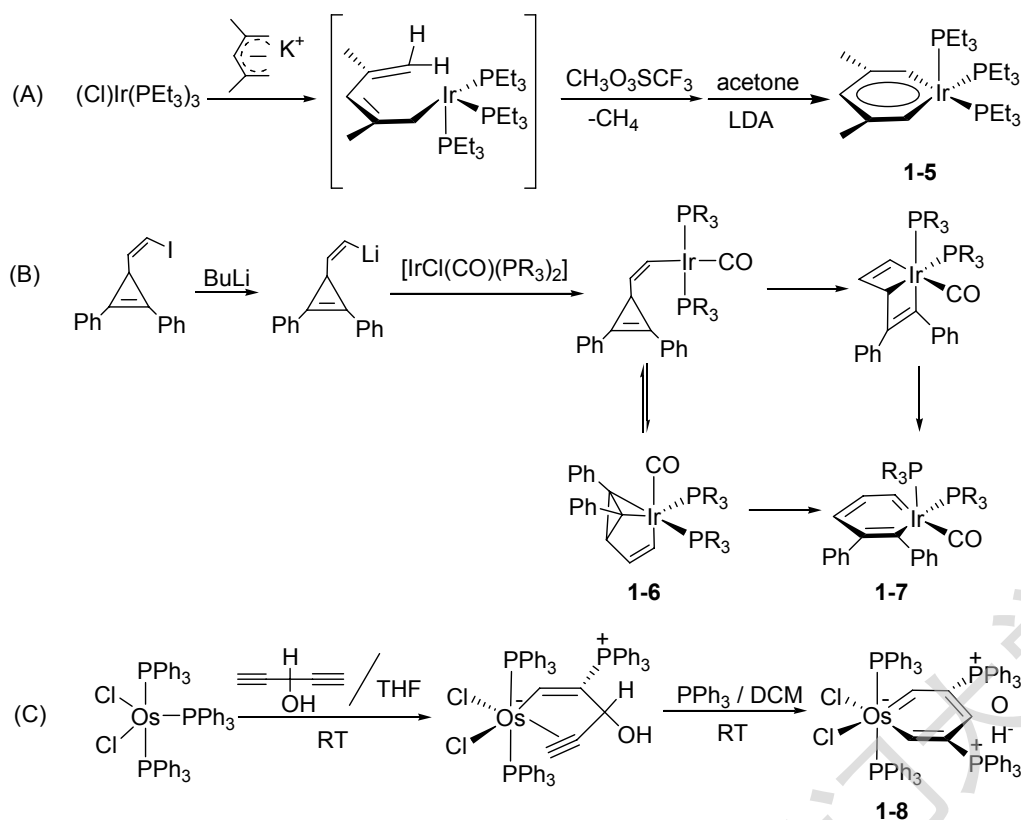


这两类合成法存在合成步骤多，反应走向难于控制等特点，目标产物的产率有时很低。

3. [5+1]关环法

所谓[5+1]关环法是指含过渡金属的配合物与一分子的 C5 有机源直接反应得到金属苯。此类方法有三种：以戊二烯衍生物为有机源的[5+1]关环法(1989 年 Bleek 等报道^[6], Scheme1.3(A)); 以亲核性的乙烯基环丙烯为有机源的[5+1]关环法(1999 年 Haley 等报道^[7,8], Scheme1.3(B)); 以炔醇为有机源的[5+1]关环法(2004 年本课题组和香港科技大学贾国成教授组联合报道^[9,10], Scheme1.3 (C))。

Scheme1.3



与[2+2+1]环化法相比, [5+1]关环法反应较为单一, 副产物少, 可控性强, 且具有一定的普适性和拓展性, 已经用于合成多种有趣的铱苯和铂苯^[11-16]。

1.1.3 金属苯的化学性质

近年来金属苯的研究领域发展较快, 不仅金属苯合成方法, 结构及光谱表征, 还包括了金属苯化学性质的研究。金属苯不仅能发生与经典芳烃相似的反应从而表现出芳香性, 还能发生一些独特的反应, 而这些反应是经典芳烃无法发生的。下面将金属苯的反应性作简要介绍。

1. 亲电取代反应

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕